

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-209120

(43)Date of publication of application : 26.07.1994

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 05-114542

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.05.1993

(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI
MUKAI TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 04335556

Priority date : 20.11.1992

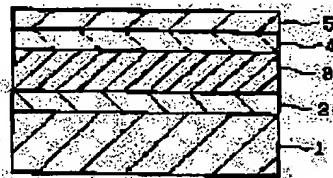
Priority country : JP

(54) BLUE COLORED LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a blue colored light emitting element with high light emitting output by a method wherein a p type impurity doped $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer is formed on an n type $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ layer furthermore, gallium nitride base compound semiconductor laminated with p type $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ layer is provided.

CONSTITUTION: A GaN buffer layer 2 is formed on a substrate 1 and then n type $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ ($0 < a < 1$) layer 3 is formed on the buffer layer 2. Next, a p type impurity doped $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 0.5$) layer 4 and a p type $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ ($0 < b < 1$) layer 5 are successively laminated to be double hetero-structured. Thus, the title blue colored light emitting device in high light emitting efficiency can be obtained. Furthermore, the blue colored light emitting element in high brightness and extremely excellent visual sensitivity can be realized due to the light emitting layer comprising p type impurity doped InGaN .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2809045

[Date of registration]

31.07.1998

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-209120

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)IntCl.⁵

H01L 33/00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

A 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-114542

(22)出願日 平成5年(1993)5月17日

(31)優先権主張番号 特願平4-335556

(32)優先日 平4(1992)11月20日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 向井 孝志

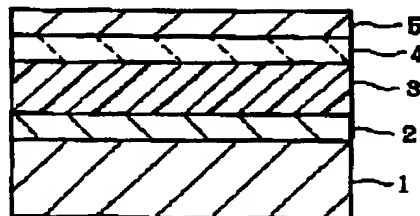
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 青色発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とし、さらにその発光波長を450nm~490nmの青色領域とできる新規な構造を提供する。

【構成】 n型 $Ga_{1-a}Al_aN$ ($0 \leq a < 1$) 層3と、p型不純物がドーピングされた $In_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 0.5$) 層4と、p型 $Ga_{1-b}Al_bN$ (b は $0 \leq b < 1$) 層5とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備する青色発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 n 型 $Ga_{1-a}Al_aN$ ($0 \leq a < 1$) 層と、 p 型不純物がドーピングされた $In_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 0.5$) 層と、 p 型 $Ga_{1-b}Al_bN$ (b は $0 \leq b < 1$) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とする青色発光素子。

【請求項2】 前記 p 型不純物はCd、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Baよりなる群のうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項3】 前記 n 型 $Ga_{1-a}Al_aN$ 層は、基板上に成長された $GaYAl_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$) バッファ層の上に成長されていることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項4】 前記 $In_xGa_{1-x}N$ 層の膜厚は10オングストローム～0.5 μm の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される青色発光素子に係り、特に窒化ガリウム系化合物半導体を使用した青色発光素子の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 青色ダイオード、青色レーザーダイオード等の発光デバイスに使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウムガリウム (InGa_N)、窒化ガリウムアルミニウム (GaAlN) 等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

【0003】 従来提案されている窒化ガリウム系化合物半導体を用いた青色発光素子として、図2に示す構造のものがよく知られている。これは、まず基板1上に、AlNよりなるバッファ層2' と、その上に n 型GaN層3と、その上に p 型GaN層5とが順に積層された構造を有している。通常、基板1にはサファイアが用いられている。バッファ層2' は、特開昭63-188983号公報に記載されているように、AlNを介することにより、その上に積層する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を良くする作用がある。 n 型GaN層3は n 型不純物としてSiまたはGeがドーピングされて n 型となっている。 p 型GaN層は p 型不純物としてMgまたはZnがドーピングされることが多いが、結晶性が悪いので p 型とはならず高抵抗な i 型となっている。また、 i 型を低抵抗な p 型に変換する手段として、特開平2-42770号公報において、表面に電子線照射を行う技術が開示されている。

【0004】 一般に、このようなホモ接合の発光素子は発光出力が低いため、実用的ではない。発光出力を増大させ、実用的な発光素子とするためには、窒化ガリウム

系化合物半導体を利用した発光素子を、好ましくはシングルヘテロ、さらに好ましくはダブルヘテロ構造とする必要がある。しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体においては、未だ p 型層を用いたダブルヘテロ構造の実用的な発光素子は報告されていない。

【0005】 さらに、窒化ガリウム系化合物半導体を用いた従来の青色発光素子の発光波長は430nm以下の紫色領域にあり、450nm～490nmの視感度の良い青色発光を示す素子は未だ開発されていない。将来、青色発光ダイオードによる平面型ディスプレイ、青色レーザーダイオード等を実現するためには前記したように視感度の良い青色発光デバイスが求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とし、さらにその発光波長を視感度の良い450nm～490nmの青色領域とできる新規な構造を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 我々は、 p 型不純物をドーピングした $InGa_N$ 層を成長させ、さらにその $InGa_N$ を発光層とすることによりダブルヘテロ構造の青色発光素子を実現した。即ち、本発明の青色発光素子は、 n 型 $Ga_{1-a}Al_aN$ ($0 \leq a < 1$) 層と、 p 型不純物がドーピングされた $In_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 0.5$) 層と、 p 型 $Ga_{1-b}Al_bN$ (b は $0 \leq b < 1$) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とするものである。

【0008】 図1に本発明の青色発光素子の一構造を示す。1は基板、2はGaNバッファ層、3は n 型GaN層、4は p 型不純物がドーピングされた $In_xGa_{1-x}N$ 層、5は p 型GaN層であり、これらが順に積層されたダブルヘテロ構造となっている。この構造の青色発光素子において、発光層は $In_xGa_{1-x}N$ 層4であり、 p 型GaN層5はクラッド層となっている。

【0009】 基板1はサファイア、SiC、ZnO等の材料が使用できるが、通常はサファイアが用いられる。バッファ層2は $GaYAl_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$) で形成することができ、通常0.002 μm ～0.5 μm の厚さで形成する。好ましくはGaNで形成する方が、AlNよりも結晶性のよい窒化ガリウム系化合物半導体を積層することができる。このGaNバッファ層の効果については我々が先に出願した特願平3-89840号において述べており、サファイア基板の場合、従来のAlNバッファ層よりもGaNよりなるバッファ層の方が結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体を得られ、さらに好ましくは成長させようとする窒化ガリウム系化合物半導体と同一組成を有するバッファ層を、まずサファイア

50 基板上に低温で成長させることにより、バッファ層の上

の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0010】 n 型Ga N 層3はそのGaの一部をAlで置換したGaAl N を使用することもでき、本発明の範囲内である(即ちGa $_{1-a}$ Al $_a$ N、 $0 \leq a < 1$)。またこれらの窒化ガリウム系化合物半導体はノンドープでも n 型となる性質があるが、例えばSi、Ge等の n 型不純物をドーピングして好ましい n 型としてもよい。

【0011】 p 型Ga N 層5もそのGaの一部をAlで置換したGaAl N を使用することができ、本発明の範囲内である(即ちGa $_{1-b}$ Al $_b$ N、 $0 \leq b < 1$)。この p 型Ga N 層5は本発明の素子の構造においてはクラッド層として作用するものであり、Mg、Zn等の p 型不純物をドーピングしながらGa $_{1-b}$ Al $_b$ N層を成長させた後、例えば我々が先に出版した特願平3-357046号に記載したように、400℃以上、好ましくは600℃以上の温度でアニーリングを行うことにより低抵抗な p 型とすることができる。また、この p 型Ga N 層5の膜厚は、0.05 μ m~1.5 μ mの厚さで形成することが好ましい。0.05 μ mよりも薄いとクラッド層として作用しにくく、また1.5 μ mよりも厚いと前記方法で p 型化しにくい傾向にある。

【0012】 p 型不純物をドーピングしたIn $_x$ Ga $_{1-x}$ N層4は、例えば、有機金属気相成長法により、600℃より高い成長温度で、Ga、In、N源のガス、および p 型不純物源のガスのキャリアガスを窒素として、Ga N 層またはGaAl N 層の上に成長させることができる。

【0013】 p 型不純物としては、例えばCd、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Baよりなる群のうちの少なくとも一種を挙げることができ、有機金属気相成長法で成長させる場合には、原料ガスとして、例えばジエチルカドミウム(C $_2$ H $_5$) $_2$ Cd、ジメチルカドミウム(C $_2$ H $_3$) $_2$ Cd、シクロペンタジエニルマグネシウムCp $_2$ Mg、ジエチルジンク等の p 型不純物を含む有機金属化合物ガスを使用することができる。その中でも特に原料の有機金属化合物ガスソースを入手しやすく、また窒化ガリウム系化合物半導体中にドーピングしやすい元素として、好ましくCd、Zn、Mgが使用できる。

【0014】 p 型不純物濃度は $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以上、 $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 以下の範囲でドーピングすることが好ましい。 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ より少ないと、あまり青色発光強度の増加が見られず、 $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ より多いとInGa N の結晶性が悪くなる傾向にある。

【0015】さらに、In $_x$ Ga $_{1-x}$ N層4のIn混晶比、即ち x 値は $0 < x < 0.5$ の範囲、好ましくは $0.1 < x < 0.5$ の範囲に調整する必要がある。 0 より多くすることにより、In $_x$ Ga $_{1-x}$ N層4が発光層として作用し、 0.5 以上になるとその発光色が黄色となるため、青色発光素子として使用し得るものではない。

【0016】In $_x$ Ga $_{1-x}$ N層4は10オングストローム

μm~0.5μm、さらに好ましくは0.01μm~0.1μmの厚さで形成することが望ましい。10オングストロームより薄い、または0.5μmよりも厚いと十分な発光出力が得られない傾向にある。図4は、図1に示す構造の発光素子の発光層であるInGa N 層4の混晶比をIn $_{0.1}$ Ga $_{0.9}$ Nとした場合、そのIn $_{0.1}$ Ga $_{0.9}$ N層の膜厚と、発光素子の相対発光強度との関係を示す図である。このように、本発明の青色発光素子において発光層の膜厚を変化させることにより、発光強度が変化する。特にその膜厚が0.5μmを超えると急激に低下する傾向にある。従って、発光層の膜厚は90%以上の相対発光強度を有する10オングストローム~0.5μmの範囲が好ましい。

【0017】

【作用】図3および図4は、それぞれ基板上に形成されたGa N 層の上にCdをドーピングしたIn $_{0.14}$ Ga $_{0.86}$ N層を形成したウエハーと、同じくGa N 層の上にノンドープのIn $_{0.14}$ Ga $_{0.86}$ N層を形成したウエハーとに、それぞれ10mWのHe-Cdレーザーを照射して、そのフォトルミネッセンスのスペクトルを測定した図である。

【0018】図3に示すように、 p 型不純物であるCdをドーピングすることにより、In $_{0.14}$ Ga $_{0.86}$ N層は480nm付近に強い青色発光を示している。これに対し図4の p 型不純物をドーピングしないIn $_{0.14}$ Ga $_{0.86}$ N層は400nm付近の紫色発光を示す。また、これらの図はCdについて測定したものであるが、同様に他の p 型不純物、例えばZn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等に金属についても同様の傾向があることを確認した。このようにInGa N に p 型不純物をドーピングすることにより、その発光波長を長くして、視感度を向上させる作用がある。

【0019】さらに、 p 型不純物をドーピングすることにより、ドーピングしないものに比較して、フォトルミネッセンス強度を飛躍的に増大させることができる。これは、 p 型不純物によりInGa N 中に青色発光中心ができ、青色発光強度が増加していることを顕著に示すものである。図3はまさにそれを示す図であり、図3の400nm付近に現れている微弱なピークはノンドープのIn $_{0.14}$ Ga $_{0.86}$ Nのバンド間発光のピークであり、即ち図4のピークと同一である。これより、図2は図3と比較して50倍以上発光強度が増大していることがわかる。

【0020】本発明の青色発光素子では、 p 型不純物をドーピングしたIn $_x$ Ga $_{1-x}$ N層を発光層としたダブルヘテロ構造としているため、従来のホモ接合Ga N に比して、発光出力が格段に向上する。しかも、従来のホモ接合Ga N では p 型Ga N 層が発光層であったが、本発明では p 型Ga N 層はクラッド層、In $_x$ Ga $_{1-x}$ N層が発光層として作用する。しかも、その x 値を $0 < x < 0.5$ の範囲とすることにより、結晶性に優れたInGa N が

得られ、さらにp型不純物をドーピングすることにより視感度が良く、発光出力の高い青色発光素子とすることができ。

【0021】

【実施例】以下、有機金属気相成長法により、本発明の青色発光素子を製造する方法を述べる。使用した反応装置は、反応容器内のサセプター上に載置された基板を加熱しながら、その基板に向かってキャリアガスと共に原料ガスを供給して窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる機構を有するものを用いた。

【0022】【実施例1】まず、よく洗浄したサファイア基板を反応容器内のサセプターにセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板のクリーニングを行う。

【0023】続いて、温度を510℃まで下げ、原料ガスとしてアンモニア(NH₃)4リットル/分と、TMG(トリメチルガリウム)を27×10⁻⁶モル/分、キャリアガスとして水素を2リットル/分で、基板表面に流しながら、1分間保持して、サファイア基板上にGa

10

Nバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0024】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを54×10⁻⁶モル/分と、シランガスを2×10⁻⁹モル/分で流して60分間成長させ、Siドーブn型Ga

20

N層を4μm成長させる。

【0025】n型Ga

30

N層成長後、原料ガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、原料ガスとしてTMGを2×10⁻⁶モル/分と、TMI(トリメチルインジウム)を1×10⁻⁵モル/分、ジエチルカドミウム(Cd(CH

3)を2×10⁻⁶モル/分、アンモニアを4リットル/分で10分間流しながら、CdドーブIn0.14Ga0.86N層を200オングストローム成長させる。

【0026】CdドーブIn0.14Ga0.86N層成長後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを54×10⁻⁶モル/分、Cp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)を3.6×10⁻⁶モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、p型Ga

N層を0.8μm成長させる。

【0027】p型Ga

40

N層成長後、基板を反応容器から取り出し、電子線照射装置にて、15kVの加速電圧で、700℃以上で電子線照射を行い、最上層のp型Ga

N層をさらに低抵抗化する。

【0028】以上のようにして得られた青色発光素子のp型Ga

N層、およびn型In0.14Ga0.86Nの一部をエッチングにより取り除き、n型Ga

N層を露出させ、p型Ga

N層、およびn型Ga

N層にオーミック電極を

設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い、青色発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて120μWであり、ピーク波長は480nmであった。さらに輝度計を用いて、この発光ダイオードの輝度を測定したところ、比較例1の青色発光ダイオードの50倍以上であった。

【0029】【実施例2】実施例1のバッファ層を成長させる工程において、TMGの代わりにTMAガスを流し、600℃の温度で、サファイア基板上に、AlNよりなるバッファ層を500オングストロームの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの出力は20mAで80μWあり、従来のホモ接合発光ダイオード(比較例1)の出力に比して約1.6倍、発光波長は480nmであり、輝度は約20倍であった。

【0030】【実施例3】実施例1において、バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを54×10⁻⁶モル/分と、TMAを6×10⁻⁶モル/分と、シランガスを2×10⁻⁹モル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドーブn型Ga0.9Al0.1N層を2μm成長させる。

【0031】次にこのSiドーブn型Ga0.9Al0.1N層の上に、実施例1と同様にしてCdドーブIn0.14Ga0.86N層を200オングストローム成長させた後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを54×10⁻⁶モル/分と、TMAを6×10⁻⁶モル/分と、Cp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)を3.6×10⁻⁶モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、Mgドーブp型Ga0.9Al0.1N層を0.8μm成長させる。

【0032】以上のようにして、基板の上に、Ga

N層と、Siドーブn型Ga0.9Al0.1N層と、CdドーブIn0.14Ga0.86N層と、Mgドーブp型Ga0.9Al0.1N層とを順に積層したウェハーを、実施例1と同様にしてアニーリングして最上層を低抵抗化した後、発光ダイオードとしたところ、発光出力、波長、輝度とも実施例1と同一であった。

【0033】【実施例4】実施例1のCdドーブIn0.14Ga0.86N層を成長させる工程において、ジエチルカドミウムの代わりに、Cp2Mgを用い同流量で成長させ、MgドーブIn0.14Ga0.86N層を成長させる他は実施例1と同様にして発光ダイオードとしたところ、発光出力、波長、輝度とも実施例1と同一であった。

【0034】【比較例1】CdをドーブしたIn0.14Ga0.86N層を成長させない他は実施例1と同様にして、ホモ接合Ga

N発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの発光出力は、20mAで50μWで、ピーク波長は430nmであった。

50

【0035】【比較例2】n型Ga_{0.4}N層成長後、ジメチルカドミウムの代わりに、シランガスを2×10⁻⁹モル/分で流しながら、SiドープInGa_{0.4}N層を10分間成長させる他は実施例1と同様にして、基板上にGa_{0.4}Nバッファ層、n型Ga_{0.4}N層、SiドープIn_{0.14}Ga_{0.86}N層、p型Ga_{0.4}N層を順に積層したダブルヘテロ構造の青色発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて120μWと実施例1のものとはほぼ同等であったが、発光のピーク波長は400nmであり、また輝度は実施例1と比較して約1/50でし

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の青色発光素子は、その構造をp型窒化ガリウム系化合物半導体を利用したダブルヘテロ構造としているため、発光効率が低い青色発光デバイスを得ることができる。しかも、p型不純物をドープしたInGa_{0.4}Nを発光層としているため視感度が非常に良く、輝度が高い青色発光素子を実現できる。特に最上層のp型不純物をドープしたGa_{0.4}Al_{0.6}N層をアニーリングにより低抵抗なp型としてダ

【0037】さらに、本発明の青色発光素子は発光層であるIn_xGa_{1-x}NのInのモル比を0<x<0.5の

範囲で変えることにより、視感度の高い青色の領域で発光色を自由に変えることもできる。

【0038】また、本明細書では青色発光ダイオードについて説明したが、本発明の青色発光素子は青色レーザーダイオードにも適用でき、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の青色発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図2】 従来の青色発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図3】 CdをドープしたInGa_{0.4}Nのフォトルミネッセンス測定によるスペクトルを示す図。

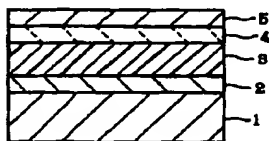
【図4】 ノンドープのInGa_{0.4}Nのフォトルミネッセンス測定によるスペクトルを示す図。

【図5】 本発明の青色発光素子に係るIn_xGa_{1-x}N層の膜厚と、発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

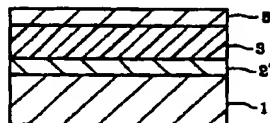
【符号の説明】

1 基板	2 Ga _{0.4} Nバ
3 n型Ga _{0.4} N層	4 In _x G
5 p型Ga _{0.4} N層	

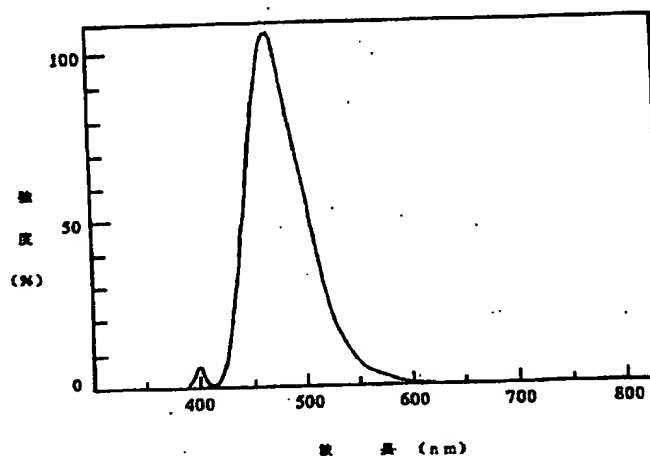
【図1】



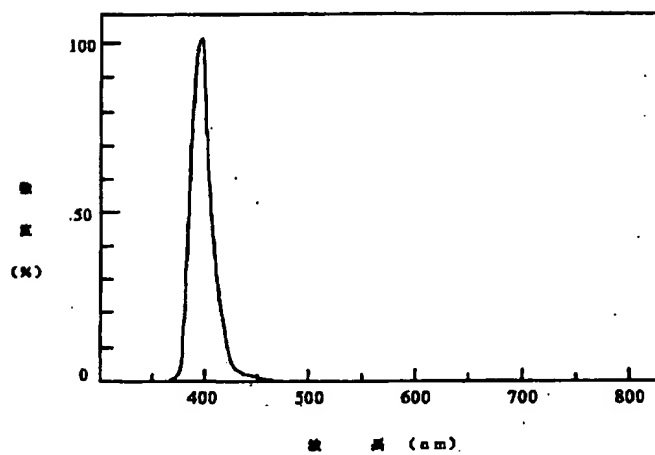
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

